

10/530632

Rec'd PCT/PTO 07 APR 2005  
PCT/JP 03/13478

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

2210.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年 1 0 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 3 0 9 4 3 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 2 - 3 0 9 4 3 5 ]

出 願 人      東レ株式会社  
Applicant(s):

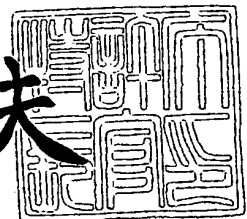
RECEIVED	
12 DEC 2003	
WIPO	PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 55A01150-A

【提出日】 平成14年10月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00 502

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

【氏名】 市川 成彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

【氏名】 足立 民雄

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

【氏名】 田中 眞二

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】** 感光性樹脂印刷版原版およびこれを用いた樹脂凸版印刷版の製造方法

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 支持体上に、水に溶解または分散可能な樹脂および紫外光により硬化可能なモノマーを含有する感光性樹脂層 (A)、および赤外線吸収物質を含有する疎水性の感熱マスク層 (C) がこの順に積層された感光性樹脂印刷版原版

。 **【請求項 2】** 感光性樹脂層 (A) と感熱マスク層 (C) の間に、水に溶解または分散可能な樹脂からなる粘着防止層 (B) が設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂印刷版原版。

**【請求項 3】** 感熱マスク層 (C) の上に、剥離補助層 (D) および／または保護層 (E) が積層された請求項 1 または 2 に記載の感光性樹脂印刷版原版。

**【請求項 4】** 感光性樹脂層 (A) に含まれる水に可溶または分散可能な樹脂と、粘着防止層 (B) に含まれる水に可溶または分散可能な樹脂が、ともにポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項 2 に記載の感光性樹脂印刷版原版。

**【請求項 5】** 剥離補助層 (D) が赤外線吸収物質および／または熱分解性化合物を含有することを特徴とする請求項 3 に記載の感光性樹脂印刷版原版。

**【請求項 6】**

- (1) 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の感光性樹脂印刷版原版を準備し、
- (2) 赤外レーザーで感熱マスク層 (C) に像照射することによって画像マスク (C') を形成し、
- (3) 形成された画像マスク (C') 側から紫外光を用いて露光し、感光性樹脂層 (A) に画像マスク (C') に対してネガティブな潜像を形成し、
- (4) 水を主成分とする液により現像処理し、画像マスク (C') および紫外光未露光部の感光性樹脂層 (A) を除去し、その後、現像液の乾燥を行うことを特徴とする樹脂凸版印刷版の製造方法。

**【請求項 7】**

- (1) 請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の感光性樹脂印刷版原版を準備し、

(2) 剥離補助層 (D) および／または保護層 (E) の少なくとも一部を剥離した後、赤外レーザーで感熱マスク層 (C) に像様照射することによって画像マスク (C') を形成し、

(3) 形成された画像マスク (C') 側から紫外光を用いて露光し、感光性樹脂層 (A) に画像マスク (C') に対してネガティブな潜像を形成し、

(4) 水を主成分とする液により現像処理し、画像マスク (C')、紫外光未露光部の感光性樹脂層 (A) および残存している剥離補助層 (D) および／または保護層 (E) を除去し、その後、現像液の乾燥を行うことを特徴とする樹脂凸版印刷版の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は画像状に露光した後、水または水を主成分とする液により現像される、デジタル情報転写に適する感光性樹脂印刷版原版およびこれによる樹脂凸版印刷版の製造方法に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

感光性樹脂組成物を印刷用版材として使用することは一般的に行われ、樹脂凸版、平版、凹版、フレキソ版印刷の各分野において主流となっている。

##### 【0003】

このような印刷版材は、ネガティブあるいはポジティブの原画フィルムを感光性樹脂層に密着させ、紫外光を原画フィルムを通して露光することにより、感光性樹脂層中に溶剤に溶解する部分と溶解しない部分を形成することでレリーフ像を形成し、印刷版材として使用するものである。

##### 【0004】

このような印刷版材は、ネガティブ、ポジティブの原画フィルムを必要とするため、そのための製造時間およびコストを要する。さらに、原画フィルムの現像に化学的な処理が必要で、かつ現像廃液の処理をも必要とすることから、環境衛生上の不利を伴う。

## 【0005】

コンピューターが進歩し、コンピューター上で処理された情報を印刷版材上に直接出力し、原画フィルムの作成工程を必要とせずに凸版印刷版を得る、いわゆるCTP (computer to plate) 方式が提案されている。このCTP方式は、感光性樹脂層上にデジタルデータで制御されたレーザーにより画像マスクを‘その場で’形成し、その後、活性光線、多くの場合では紫外線を画像マスク側から全面露光することによって、画像マスクの非被覆部のみ選択的に感光性樹脂層を硬化させる。この方式の利点は、上述した原画フィルムの製造工程が不要となること、原画フィルムの現像廃液の処理が不要で環境衛生的に好ましいことに加え、シャープな構造のレリーフが得られることなどが挙げられる。

## 【0006】

具体的には、インキジェットプリンターまたは電子写真プリンターを用いて感光性記録成分上に画像マスク被膜を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、この方法によると細かな画像形成ができないという問題がある。

## 【0007】

また、感光性エラストマー性層、紫外光に対して不透明な感赤外線層および剥離層から形成される感光性フレキシ記録材料に、赤外レーザーを照射し画像マスク被膜を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。赤外線照射部の感赤外線層の上部が剥離層に固着し、剥離層を剥離する際に赤外レーザー照射部の感赤外線層が選択的に除去される。しかし、この方法では、保護層としての機能をも有する剥離層に引っ掻き傷のような損傷が生じることがあり、情報転写が不完全になるという問題がある。また、感赤外線層の剥離現象という手段は、赤外レーザー未照射部をも剥離しやすく、微細な画像マスクを形成するには不適切であった。

## 【0008】

凸版の中でも、樹脂としてブタジエンゴムやスチレンゴムのようなエラストマー性バインダーを使用し、水性インキが使用可能なフレキシ版の分野では、CTP方式の提案は一般的である。これに対して、樹脂としてエラストマーバインダ

ーではなく可溶性の樹脂を用い、油性インキが使用可能な樹脂凸版の分野でも CTP 方式が提案されているが、感赤外線層と可溶性樹脂からなる感光性樹脂層の極性が類似したものになりやすく、感赤外線層と感光性樹脂層とが経時で混合しやすいと行った問題があり、CTP 方式の樹脂凸版の提案は少ない。

#### 【0009】

CTP 方式を導入した感光性樹脂凸版としては、感光性樹脂層、必要に応じて酸素透過性の中間層、紫外光に対して不透明な感赤外線層、および保護層から形成される感光性樹脂凸版記録材料が提案されている（例えば、特許文献3 参照）。保護層を剥離後、赤外レーザーを照射して感赤外線層から画像マスクを形成し、紫外光を全面露光した後、画像マスクと感光層の未硬化部が同一の現像液で除去される。酸素透過性の中間層は、感光性樹脂層と感赤外線層間の物質移動を防ぐとともに、感光性樹脂層のレーザー彫刻除去を防ぐ役割がある。感赤外線層は、水溶性あるいは水分散性のバインダーに、カーボンブラックのような紫外光を遮断する機能を有し、赤外線を吸収する物質を混合したものである。しかし、感赤外線層は架橋構造を有しておらず、外傷に対して脆いために保護層を剥離後の取り扱いに注意する必要がある。

#### 【0010】

また、基板上に感光性樹脂層、フィルム層および感赤外線層から形成される感光性樹脂凸版原版に、赤外レーザーを照射し画像マスクを形成する方法が提案されている（例えば、特許文献4 参照）。この提案では、形成された画像マスクの上から紫外光を全面露光した後、フィルム層ごと画像マスクを剥離除去し、水現像して樹脂凸版印刷版が得られる。現像液中に画像マスクを構成する感赤外線層の材料が混入することがなく、現像廃液の処理が行いやすいという利点があるが、感光性樹脂層と感赤外線層の間のフィルム層の膜厚が厚いと、その分だけ紫外光の屈曲や散乱が起こりやすくなり、指向性の低い紫外光の光源を選択すると、画像が太るなどの不利益を被る場合がある。

#### 【0011】

##### 【特許文献1】

ドイツ特許第 4 1 1 7 1 2 7 号公報（第1 頁）

【0012】

【特許文献2】

特許第2773847号公報明細書（第3-9頁）

【0013】

【特許文献3】

特開平9-171247号公報（第3-7頁）

【0014】

【特許文献4】

国際特許01/18605公開公報（第2-3頁、17頁）

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題を鑑みて、原画フィルムを必要としないで、凸状のレリーフ像を形成することが可能な感光性樹脂印刷版原版およびそれを用いた樹脂凸版印刷版の製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明の感光性樹脂印刷版原版は、主として以下の構成を有する。すなわち、

「支持体上に、水に溶解または分散可能な樹脂および紫外光により硬化可能なモノマーを含有する感光性樹脂層（A）、および赤外線吸収物質を含有する疎水性の感熱マスク層（C）がこの順に積層された感光性樹脂印刷版原版。」である。

【0017】

また、本発明の樹脂凸版印刷版の製造方法は、主として以下の構成を有する。すなわち、

- 「（1）本発明の感光性樹脂印刷版原版を準備し、
- （2）赤外レーザーで感熱マスク層（C）に像様照射することによって画像マスク（C'）を形成し、
- （3）形成された画像マスク（C'）側から紫外光を用いて露光し、感光性樹脂層（A）に画像マスク（C'）に対してネガティブな潜像を形成し、



(4) 水を主成分とする液により現像処理し、画像マスク (C') および紫外光未露光部の感光性樹脂層 (A) を除去し、その後、現像液の乾燥を行うことを特徴とする樹脂凸版印刷版の製造方法。」である。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

#### 【0019】

本発明における感光性樹脂印刷版原版は、支持体上に感光性樹脂層 (A)、感熱マスク層 (C) をこの順に積層した構成を有する。

#### 【0020】

本発明における感光性樹脂層 (A) は、水に溶解または分散可能な樹脂および紫外光により硬化可能なモノマーを含有している必要がある。また、A層は紫外光、好ましくは300～400 nmの光を照射することにより、光硬化する。感光性樹脂層 (A) の素材としては、感光性樹脂組成物が用いられ、好ましくは厚さ0.1～1.0 mmのシート状に形成したものである。

#### 【0021】

上記した感光性樹脂組成物には、水に溶解または分散可能な樹脂および紫外光により硬化可能なモノマーが含有される。さらに、光重合開始剤が好ましくは含有される。

#### 【0022】

本発明における水に溶解または分散可能な樹脂は、感光性樹脂組成物を固体状態にして形態を保持するための担体樹脂としての機能を有するとともに、感光性樹脂層 (A) の水現像性を付与するために使用される。このような樹脂として、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンオキサイドの如き親水性基を導入したポリアミド樹脂、エチレン／酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

#### 【0023】

紫外光により硬化可能なモノマーとは、一般的に、ラジカル重合により架橋可能な物質である。ラジカル重合により架橋可能な物質であれば、特に限定される

ものではないが、例えば次のようなものを挙げることができる。2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシ- $\beta'$ - (メタ) アクリロイルオキシエチルフタレートなどの水酸基を有する (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等のアルキル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート等のシクロアルキル (メタ) アクリレート、クロロエチル (メタ) アクリレート、クロロプロピル (メタ) アクリレート等のハロゲン化アルキル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート等のアルコキシアルキル (メタ) アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチル (メタ) アクリレートなどのフェノキシアルキル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシジプロピレングレコール (メタ) アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコール (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、N, N'-メチレンビス (メタ) アクリルアミドのような (メタ) アクリルアミド類、2, 2-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2, 2-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、などのエチレン性不飽和結合を1個だけ有する化合物、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレートのようなポリエチレングリコールのジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレートのようなポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリト

ールテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルに不飽和カルボン酸や不飽和アルコールなどのエチレン性不飽和結合と活性水素を持つ化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートなどの不飽和エポキシ化合物とカルボン酸やアミンのような活性水素を有する化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミドなどの多価（メタ）アクリルアミド、ジビニルベンゼンなどの多価ビニル化合物、などの2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物などが挙げられる。

#### 【0024】

本発明に好ましく使用される光重合開始剤とは、光によって重合性の炭素－炭素不飽和基を重合させることができるものであれば特に限定されない。なかでも、自己開裂や水素引き抜きによってラジカルを生成する機能を有するものが好ましく用いられる。例えば、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類などある。

#### 【0025】

感光性樹脂組成物には、その他の成分として、相溶性、柔軟性を高める等の目的で、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類を添加することが可能であり、熱安定性を上げる為に、従来公知の重合禁止剤を添加することもできる。好ましい重合禁止剤としては、フェノール類、ハイドロキノン類、カテコール類などが挙げられる。また、染料、顔料、界面活性剤、紫外線吸収剤、香料、酸化防止剤などを添加することもできる。

#### 【0026】

感光性樹脂組成物から感光性樹脂層（A）を得る方法としては特に限定されないが、例えば、担体樹脂をその樹脂を溶解できる溶剤に溶解した後に、紫外光で硬化可能なモノマー、光重合開始剤を添加して充分攪拌し、感光性樹脂組成物溶液を得て、この溶液から溶剤を除去した後に、好ましくは接着剤を塗布した支持体上に溶融押し出しすることにより得ることができる。あるいは一部溶媒が残存している溶液を、接着剤を塗布した支持体上に溶融押し出しし、一部残存してい

る溶媒を経時によって自然乾燥させることによって得ることができる。

#### 【0027】

本発明における支持体に使用する素材は特に限定されないが、寸法安定なものが好ましく使用され、例えば、スチール、ステンレス、アルミニウムなどの金属板やポリエステルなどのプラスチックシート、スチレン-ブタジエンゴムなどの合成ゴムシートが挙げられる。

#### 【0028】

本発明における感熱マスク層（C）は、（1）赤外レーザーを効率よく吸収して、その熱によって瞬間的に該層の一部または全部が蒸発または融除し、レーザーの照射部分と未照射部分の光学濃度に差が生じる、すなわち照射部分の光学濃度の低下が起こる働きと、（2）紫外光を実用上遮断する働きを有するものである。

#### 【0029】

感熱マスク層（C）は、赤外線吸収物質を含有する疎水性の感熱層である。C層は、赤外レーザーを吸収し熱に変換する機能を有する赤外線吸収物質の他に、好ましくは、熱によって蒸発、融除する機能を有する熱分解性化合物と紫外光を遮断する機能を有する紫外線吸収物質を含有する。

#### 【0030】

ここで、紫外光を遮断する機能を有するとは、感熱マスク層（C）の光学濃度（optical density）が2.5以上のことを指し、3.0以上であることがより好ましい。光学濃度は一般にDで表され、以下の式で定義される。

$$D = \log_{10} (100/T) = \log_{10} (I_0/I)$$

（ここで、Tは透過率（単位は%）、 $I_0$ は透過率測定の際の入射光強度、Iは透過光強度である）。

#### 【0031】

光学濃度の測定には、入射光強度を一定にして透過光強度の測定値から算出する方法と、ある透過光強度に達するまでに必要な入射光強度の測定値から算出する方法が知られているが、本発明における光学濃度は前者の透過光強度から算出した値をいう。

## 【0032】

光学濃度は、オルソマチックフィルターを用いて、マクベス透過濃度計「TR-927」（コルモルゲンインスツルメンツ（Kollmorgen Instruments Corp.）社製）を用いることで測定することができる。

## 【0033】

赤外線吸収物質としては、赤外光を吸収して熱に変換し得る物質であれば、特に限定されるものではない。例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、シアニンブラック等の黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン系の緑色顔料、ローダミン色素、ナフトキノ系色素、ポリメチン系染料、ジイモニウム塩、アゾイモニウム系色素、カルコゲン系色素、カーボングラファイト、鉄粉、ジアミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、アリールアルミニウム金属塩類、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、珪酸塩化合物や、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タングステン等の金属酸化物、これらの金属の水酸化物、硫酸塩、さらにビスマス、スズ、テルル、鉄、アルミの金属粉などが挙げられる。

## 【0034】

これらのなかでも、光熱変換率および、経済性、取扱い性、および後述する紫外線吸収機能の面から、カーボンブラックが特に好ましい。カーボンブラックは、その製造方法からファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等に分類されるが、ファーネスブラックは粒径その他の面で様々なタイプのものが市販されており、商業的にも安価であるため、好ましく使用される。

## 【0035】

赤外線吸収物質の使用量は、感熱マスク層（C）の全組成物に対して2～75重量%が好ましく、5～70重量%がより好ましい。2重量%以上であれば光熱変換が効率良く行われ、75重量%以下であれば他の成分が不足して、感熱マスク層（C）に傷がつきやすいという問題が生じない。

## 【0036】

C層に好ましく使用される熱分解性化合物としては、例えば、硝酸アンモニウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、ニトロセルロース等のニトロ化合物や有機過酸化物、ポリビニルピロリドン、アゾ化合物、ジアゾ化合物あるいはヒドラジン誘導体、および赤外線吸収物質の項で列挙した金属あるいは金属酸化物が挙げられるが、溶液の塗工性の面などから高分子化合物であるポリビニルピロリドンやニトロセルロースが特に好ましい。

#### 【0037】

ニトロセルロースを用いる場合、ニトロセルロースの粘度はASTM D301-72に規定された測定方法で1/16秒～1秒であることが好ましく、1/8秒～1/2秒がより好ましい。ここで、粘度はニトロセルロースの重合度に対応しており、粘度が低いことはすなわち重合度が低いことを意味する。この粘度が1/16秒以上であれば、ニトロセルロースの重合度が十分高いために感熱マスク層(C)表面に傷がつきにくく、1秒以下であれば粘度が高くなることによる取扱いの不便さが生じない。

#### 【0038】

熱分解性化合物の使用量は、感熱マスク層(C)の全組成物に対して80重量%以下が好ましく、15～60重量%がより好ましい。使用量が80重量%以下であれば、後述する光熱変換物質量の低下に伴い易熱分解性化合物の分解がうまくできないという問題が発生しない。

#### 【0039】

C層に好ましく使用される紫外線吸収物質としては特に限定されないが、好ましくは、300nm～400nmの領域に吸収を有する化合物である。例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、カーボンブラック、および赤外線吸収物質で列挙した金属あるいは金属酸化物などを挙げることができる。なかでもカーボンブラックは、紫外光領域だけでなく赤外光領域にも吸収特性があり、光熱変換物質としても機能するので、特に好ましく用いられる。

#### 【0040】

紫外線吸収物質の使用量は、感熱マスク層(C)の全組成物に対して0.1重

量%～75重量%が好ましく、1～50重量%がより好ましい。使用量が0.1重量%以上であれば必要な光学濃度が得られ、75重量%以下であれば他の成分が不足して感熱マスク層(C)に傷がつきやすいという問題が生じない。

#### 【0041】

感熱マスク層(C)は感光性樹脂層(A)の上に直接、あるいは粘着防止層(B)を介して積層される。感光性樹脂層(A)は、水に溶解または分散可能な樹脂を含有している、いわゆる親水性の組成である。後述する粘着防止層(B)も水に溶解または分散可能な樹脂を含有している、いわゆる親水性の組成である。よって、感熱マスク層(C)が親水性の組成であると、各層間で物質移動が起こり、各層固有の機能を低下させる。例えば感熱マスク層(C)に感光性樹脂層(A)のモノマーなどが移動すると、感熱マスク層(C)のレーザー融除性が損なわれることになるし、感光性樹脂層(A)中に紫外線吸収物質が混入すると紫外光による硬化が阻害される。

#### 【0042】

よって本発明に使用する感熱マスク層(C)は疎水性である必要がある。本発明で言う疎水性とは、該層単体では水現像が不可能な性質を具備することをいう。金属あるいは金属酸化物を用いる場合はそれ自体疎水性であるが、カーボンブラックのような有機物を用いる場合は対策を講じる必要がある。疎水性を付与する方法は特に限定されないが、例えば、感熱マスク層(C)の全組成物を疎水性成分で構成する方法、硬化性の樹脂をバインダーとして用い層を架橋させる方法等によって達成できる。後者の方法は、組成物成分の高分子化により層間物質移動をさらに起こりにくくする効果や、感熱マスク層(C)表面の耐傷性を付与する効果もあるので好ましい。

#### 【0043】

硬化性の樹脂をバインダーとして用いた場合、樹脂の硬化方法は特に限定されないが、感熱マスク層(C)が紫外光を吸収する機能を有するので光硬化は困難あるいは不効率であるため、熱硬化が好ましい。バインダーとして用いる熱硬化樹脂としては、例えば、多官能イソシアネートおよび多官能エポキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、尿素系樹脂、アミン系化合物、

アミド系化合物、水酸基含有化合物、カルボン酸化合物、チオール系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物との組み合わせが挙げられる。

#### 【0044】

多官能イソシアネート系化合物を用いた場合、反応が短時間で完結しないので、高温でキュアする必要があるが、熱分解性化合物としてニトロセルロースを用いる場合、その分解温度が180℃であるため、それ以上の温度でキュアすることができないという制約がある。従って、架橋方法としては、多官能エポキシ化合物と、尿素系樹脂、アミン系化合物、アミド系化合物、水酸基含有化合物、カルボン酸化合物、チオール系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物との組み合わせが好ましく使用される。

#### 【0045】

ここで、多官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。

#### 【0046】

また、尿素系樹脂としては、ブチル化尿素樹脂、ブチル化メラミン樹脂、ブチル化ベンゾグアナミン樹脂、ブチル化尿素メラミン共縮合樹脂、アミノアルキッド樹脂、i s o -ブチル化メラミン樹脂、メチル化メミニン樹脂、ヘキサメトキシメチロールメラミン、メチル化ベンゾグアナミン樹脂、ブチル化ベンゾグアナミン樹脂などが挙げられる。

#### 【0047】

また、アミン系化合物としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、メタキシレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミンなどが挙げられる。

#### 【0048】

また、アミド系化合物としては、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられるポリアミド系硬化剤やジシアンジアミドなどがあり、水酸基含有化合物としてはフェ



ノール樹脂、多価アルコールなどがあり、チオール系化合物としては、多価チオールなどがある。

#### 【0049】

また、カルボン酸としては、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ドデシニルコハク酸、ピロメリット酸、クロレン酸、マレイン酸、フマル酸やこれらの無水物が好ましく使用される。

#### 【0050】

硬化性の樹脂としては、エポキシ樹脂の他、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、架橋性ポリエステル樹脂、架橋性ポリアミド樹脂などが挙げられる。これら樹脂は組み合わせて使用することも可能である。

#### 【0051】

これら熱硬化性樹脂の使用量は感熱マスク層 (C) の全組成物に対して10重量%~75重量%以下が好ましく、30重量%~60重量%がより好ましい。10重量%以上であれば疎水性を付与するに十分な架橋構造が得られ、75重量%以下であれば感熱マスク層 (C) のレーザー融除が効率よく行われる。

#### 【0052】

また、赤外線吸収物質としてカーボンブラックのような顔料を用いる場合は、その分散を行いやすくするため、可塑剤、界面活性剤や分散助剤を添加しても良い。

#### 【0053】

感熱マスク層 (C) を形成する方法は特に限定されないが、金属酸化物を用いる場合には、例えば、蒸着やスパッタリングにより得られ、カーボンブラックなどの有機物を用いる場合には、感熱マスク層組成物をそのまま、あるいは適当な溶媒に溶解させてコーティングし、熱キュアさせることによって得ることができる。

#### 【0054】

コーティングにより得られる感熱マスク層 (C) の厚さは0.5  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、1  $\mu\text{m}$ ~3  $\mu\text{m}$  がより好ましい。0.5  $\mu\text{m}$  以上であれば、表面傷が発生しにくく、また光の漏れが生じにくく、一定の高光学濃度を

得ることができ、また高い塗工技術を必要としない。また、 $10\mu\text{m}$ 以下であれば光学濃度に変化を与えるのに高いエネルギーが必要とされないので、コスト的に有利である。

#### 【0055】

金属あるいは金属酸化物の蒸着あるいはスパッタリングにより得られる感熱マスキ層(C)は、高光学濃度が得られれば、薄膜であるのが好ましい。薄膜の膜厚は感度に大きな影響を与える。すなわち、膜厚が厚すぎると、薄膜を蒸発、融解させるために要するエネルギーが余分に必要となるために、版材の感度が低下してしまうのである。それ故、薄膜の膜厚としては1000オングストローム以下が好ましく、20~1000オングストロームがより好ましく、40~200オングストロームが特に好ましい。膜厚が20オングストロームよりも薄くても感度が低下してしまうことがある。

#### 【0056】

蒸着法の1種である真空蒸着が好ましく使用され、具体的には、 $10^{-4}$ ~ $10^{-7}\text{mmHg}$ の減圧容器中で、金属と炭素を加熱蒸発させ、基板の表面に薄膜を形成させる方法等が使用される。

#### 【0057】

スパッタリング法を用いた場合は、例えば、 $10^{-1}$ ~ $10^{-3}\text{mmHg}$ の減圧容器中で1対の電極に直流あるいは交流電圧を加え、グロー放電を起こさせ、陰極のスパッタリング現象を利用して基板上に薄膜を形成することができる。

#### 【0058】

本発明で必要とされる高光学濃度を与える薄膜層として、炭素の薄膜層を第一に挙げることが出来る。ここでいう炭素薄膜は、いわゆるダイヤモンド薄膜やグラファイト薄膜ではなく非晶質炭素薄膜である。非晶質炭素薄膜はイオンビーム蒸着、イオン化蒸着等の通常の真空蒸着や、イオンビームスパッタリング等のスパッタリングを行えば、選択的に得ることが出来る。

#### 【0059】

炭素薄膜形成方法としては、真空蒸着、スパッタリングの何れかの方法で行うことが好ましい。

## 【0060】

炭素薄膜形成のための真空蒸着条件としては、例えば、 $10^{-4} \sim 10^{-7}$  mmHg の減圧容器中で、炭素を加熱蒸発させ、基板の表面に薄膜を形成させる方法が好ましく使用される。炭素は融点が 3923 K と高いために、蒸着するためには、炭素の加熱温度及び蒸着時間を長くすることが好ましい。

## 【0061】

炭素薄膜形成のためのスパッタリング条件としては、 $10^{-1} \sim 10^{-3}$  mmHg の減圧容器中で 1 対の電極に直流あるいは交流電圧を加えて、グロー放電を起こさせ、陰極のスパッタリング現象を利用して基板上に薄膜を形成する方法が好ましく使用される。この方法では、融点が高い炭素でも比較的容易に薄膜を形成することができる。

## 【0062】

感熱マスク層 (C) を与える薄膜層としては、炭素の薄膜層の他に、金属の薄膜層を挙げることができる。金属の具体例としては、以下のようなものを挙げることが出来るがこれらに限定されるものではない。テルル、スズ、アンチモン、ガリウム、マグネシウム、ポロニウム、セレン、タリウム、亜鉛、アルミニウム、シリコン、ゲルマニウム、錫、銅、鉄、モリブデン、ニクロム、インジウム、イリジウム、マンガン、鉛、リン、ビスマス、ニッケル、チタン、コバルト、ロジウム、オスニウム、水銀、バリウム、パラジウム、ビスマスや特公昭 41-14510 号公報に記載されているような化合物、例えば、炭化珪素、窒化ホウ素、燐化ホウ素、燐化アルミ、アンチモンとアルミニウムの合金、ガリウムと燐の合金、ガリウムとアンチモンの合金などである。好ましくは、テルル、スズ、アンチモン、ガリウム、マグネシウム、ポロニウム、セレン、タリウム、亜鉛、ビスマス、アルミニウムが挙げられる。

## 【0063】

C 層に好ましく使用される金属としては、金属光沢が大きくなると、表面でのレーザーの反射が大きくなるため、感度的な面から金属としては、金属光沢の小さい材料が好ましい。

## 【0064】

また、C層に使用する金属としては、瞬間的に一部または全部が蒸発、または融解する金属であって融点が2000K以下であれば、どのようなものでも好ましく使用できる。融点が2000Kよりも大きいと、レーザーを照射しても、蒸発または融解するのに時間がかかるため、結果的に版材の感度が低下してしまうためである。融点に関して、より好ましくは1000K以下のものである。具体的には、テルル、スズ、アンチモン、ガリウム、マグネシウム、ポロニウム、セレン、タリウム、亜鉛、ビスマスが好ましく使用され、より好ましくはテルル、スズ、亜鉛を挙げることが出来る。これらの金属は、薄膜にレーザーが照射された時に、熱によって容易に蒸発、または融解するため特に好ましい。

#### 【0065】

C層に好ましく使用される金属としては、上記した金属の2種類あるいは3種類以上のアロイとすることによって、より融点が低下しやすくなり感度も向上するため、特に好ましいと言える。具体的には、テルルとスズ、テルルとアンチモン、テルルとガリウム、テルルとビスマス、テルルと亜鉛のアロイが好ましく、より好ましくは、テルルと亜鉛、テルルとスズのアロイである。3種類のアロイでは、テルルとスズと亜鉛、テルルとガリウムと亜鉛、スズとアンチモンと亜鉛、スズとビスマスと亜鉛、のアロイが好ましく、より好ましくは、テルルとスズと亜鉛、スズとビスマスと亜鉛のアロイである。

#### 【0066】

このような金属の薄膜の形成方法としては特に限定されないが、真空蒸着、スパッタリングの何れかの方法で行うことが好ましい。

#### 【0067】

感熱マスク層(C)を与える薄膜層として、炭素と金属を含む薄膜層も使用可能である。炭素と金属を、同時に蒸着またはスパッタリングすることによって、薄膜の光学濃度が向上し、より赤外レーザーを吸収しやすくなるというメリットがある。この場合、多くの金属が使用できる。この時用いる金属あるいはアロイは、蒸着や、スパッタリングができるものであれば特に限定されないが、融点が2000K以下の金属が好ましく、1000K以下がより好ましい。融点が2000Kよりも高いと、炭素を同時に蒸着あるいはスパッタリングしても、画像が

形成されにくい。

#### 【0068】

金属と炭素を同時に蒸着、またはスパッタリングする場合、形成された薄膜での炭素の重量%は、10重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましい。炭素が10重量%よりも少ないと、赤外レーザーの吸収率が低下して感度も低下しやすい。

#### 【0069】

次にB層について記載する。

#### 【0070】

感光性樹脂層(A)と感熱マスク層(C)の間に、水に溶解または分散可能な樹脂からなる粘着防止層(B)を設けても良い。このような粘着防止層(B)は、(A)/(C)層間の物質移動を確実に防止する働きと、感光性樹脂層(A)をレーザー融除から防ぐ役割を有する。粘着防止層(B)で使用される水に溶解または分散可能な樹脂としては、感光性樹脂層(A)の説明で挙げた水に溶解または分散可能な樹脂が好ましく使用される。すなわち、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンオキサイドの如き親水性基を導入したポリアミド樹脂、エチレン/酢酸ビニル共重合体の1種以上が好ましく使用される。これらの樹脂に界面活性剤などの添加剤を含有させることも任意である。粘着防止層(B)は積層後、感光性樹脂層(A)に拡散移動させ、A層と同化させても良い。

#### 【0071】

粘着防止層(B)の膜厚は15 $\mu$ m以下が好ましく、0.3 $\mu$ m以上~5 $\mu$ m以下がより好ましい。15 $\mu$ m以下であれば、紫外光を露光した際の該層による光の屈曲や散乱が抑えられ、シャープなレリーフ画像が得られる。また、0.3 $\mu$ m以上であれば、B層の形成が容易となる。

#### 【0072】

感熱マスク層(C)の上に、保護層(E)を設けても良い。E層は、感熱マスク層(C)を外傷から保護する目的等に使用することができる。保護層(E)には、感熱マスク層(C)から剥離可能なポリマーフィルムが好ましく使用される。

。このような保護層 (E) として、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、フルオロポリマー、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのフィルムが挙げられる。あるいはシリコンなどが塗布された剥離紙も E 層として使用できる。

#### 【0073】

保護層 (E) の膜厚は  $25\mu\text{m}$  ~  $200\mu\text{m}$  が好ましく、 $50\mu\text{m}$  ~  $150\mu\text{m}$  がより好ましい。 $50\mu\text{m}$  以上であれば取り扱いが容易であり、かつ感熱マスク層 (C) を外傷から保護する機能が発現し、 $200\mu\text{m}$  以下であれば安価で経済的に有利であり、かつ剥離しやすいという利点を有する。

#### 【0074】

感熱マスク層 (C) の上に剥離補助層 (D) を設けても良い。D 層は好ましくは C 層と E 層の間に設けられる。剥離補助層 (D) は、感光性樹脂印刷版原版から剥離補助層 (D) のみまたは保護層 (E) のみまたは保護層 (E) および剥離補助層 (D) 両方を容易に剥離せしめる機能を有することが好ましい。保護層 (E) と感熱マスク層 (C) が直接積層されており両層間の接着力が強いと、保護層 (E) を剥離できなかったり、感熱マスク層 (C) ごと剥離してしまう可能性がある。

#### 【0075】

したがって、剥離補助層 (D) は、感熱マスク層 (C) との接着力が強く、保護層 (E) との接着力が剥離可能な程度に弱い物質、あるいは感熱マスク層 (C) との接着力が剥離可能な程度に弱く、保護層 (E) との接着力が強い物質から構成されることが好ましい。なお、保護層 (E) を剥離した後、剥離補助層 (D) は感熱マスク層側に残留し最外層になる場合があるので、取り扱いの面から粘着質でないことや、該層を通して紫外光露光されるため実質透明であることが好ましい。

#### 【0076】

剥離補助層 (D) に使用される材料としては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分鹸化ポリビニルアルコール、ヒドロシキアルキルセルロース、アルキルセルロース、ポリアミド樹脂などであり、水に溶解または分散可能で、粘

着性の少ない樹脂を主成分とすることが好ましい。これらの中で、粘着性の面から、鹸化度60～99モル%の部分鹸化ポリビニルアルコール、アルキル基の炭素数が1～5のヒドロキシアルキルセルロースおよびアルキルセルロースが特に好ましく用いられる。

#### 【0077】

D層は、さらに、赤外線で融除しやすくするために赤外線吸収物質および／または熱分解性物質を含有してもよい。赤外線吸収物質や熱分解性物質としては、前述したものを使用することができる。また、塗工性や濡れ性向上のために界面活性剤を添加しても良い。

#### 【0078】

剥離補助層(D)の膜厚は6 $\mu$ m以下が好ましく、0.3 $\mu$ m以上3 $\mu$ m以下がより好ましい。6 $\mu$ m以下であれば、下層の感熱マスク層(C)のレーザー融除性を損なうことがない。また、0.3 $\mu$ m以上であれば、D層の形成が容易である。

#### 【0079】

感光性樹脂印刷版原版から保護層(E)を早さ200mm/分のスピードで剥離する時、1cm当たりの剥離力が0.5～20g/cmであることが好ましく、1～15g/cmがさらに好ましい。0.5g/cm以上であれば、作業中に保護層(E)が剥離してくることなく作業できるので好ましく、20g/cm以下であれば無理なく保護層(E)を剥離することができるので好ましい。

#### 【0080】

次に本発明の感光性樹脂印刷版原版の好ましい製造方法を記載する。

#### 【0081】

第1の例は、基板上に感光性樹脂層(A)、任意で粘着防止層(B)、感熱マスク層(C)、剥離補助層(D)および保護層(E)を順次積層した構造を有する原版である。保護層(E)上に順次コーティング法で、層(D)、層(C)および必要に応じて層(B)を積層した感熱マスクシートと、基板上に層(A)を積層した感光性シートとをラミネートすることによって得ることができる。ラミネート方法としては特に限定されず、例えば、層(A)あるいは層(B)の表面

を水および／またはアルコールで膨潤させ、感熱マスクシートを貼り合わせる方法、層（Ａ）と同組成の高粘度の液体を、感光性シートと感熱マスクシートの間に流し込んで両者を貼り合わせる方法、常温下であるいは加熱しながらプレス機でプレスする方法などがある。

#### 【0082】

第２の例は、基板上に感光性樹脂層（Ａ）、任意で粘着防止層（Ｂ）および感熱マスク層（Ｃ）を順次積層した構造を有する原版である。まず、基板上に、第１の例で記載した方法で感光性樹脂層（Ａ）を積層した感光性シートに、粘着防止層（Ｂ）を設ける場合は層（Ｂ）の成分が溶解している液をコーティング、乾燥させて、次いで、感熱マスク層（Ｃ）の成分が溶解あるいは分散している液をコーティング、加熱して硬化させる事によって得ることができる。

#### 【0083】

別の方法として、剥離紙に同様のコーティング法で層（Ｃ）および任意で層（Ｂ）を順次積層した感熱マスクシートを用意し、次いで、基板上に層（Ａ）を積層した感光性シートと感熱マスクシートとを、層（Ａ）が層（Ｂ）あるいは層（Ｃ）と接するようにラミネートした後、剥離紙を剥離することによって得ることもできる。剥離した剥離紙は、同目的で再利用できるという利点がある。

#### 【0084】

第３の例は、基板上に感光性樹脂層（Ａ）、任意で粘着防止層（Ｂ）、感熱マスク層（Ｃ）、剥離補助層（Ｄ）を順次積層した構造を有する原版である。この原版は、第１の例で得られた原版から保護層（Ｅ）を剥離することによって得ることができる。この例では、保護層（Ｅ）を再利用できるという利点がある。

#### 【0085】

第４の例は、基板上に感光性樹脂層（Ａ）、任意で粘着防止層（Ｂ）、感熱マスク層（Ｃ）、保護層（Ｅ）を順次積層した構造を有する原版である。保護層（Ｅ）上に順次コーティング法で層（Ｃ）および必要に応じて層（Ｂ）を積層した感熱マスクシートと、基板上に層（Ａ）を積層した感光性シートとをラミネートすることによって得ることができる。

#### 【0086】



以上のようにして得られた感光性樹脂印刷版原版は、下記する工程を経て、樹脂凸版印刷版を製造することができる。

#### 【0087】

本発明における樹脂凸版印刷版の製造方法は、(1) 上述の感光性樹脂印刷版原版を準備する工程、(2) 赤外レーザーで感熱マスク層 (C) に像様照射することによって画像マスク (C') を形成し、(3) 形成された画像マスク (C') 側から紫外光を用いて露光し、感光性樹脂層 (A) に画像マスク (C') に対してネガティブな潜像を形成し、(4) 水を主成分とする液により現像処理し、画像マスク (C') および紫外光未露光部の感光性樹脂層 (A) を除去し、その後、現像液の乾燥を行うことを特徴とする樹脂凸版印刷版の製造方法である。

#### 【0088】

D層および/またはE層が存在する場合には、少なくとも一部を剥離した後、感熱マスク層 (C) に赤外レーザーを画像状に像様照射して、画像マスク (C') を形成することが好ましい。より好ましくは、D層とE層が存在し、E層のみを剥離した後、感熱マスク層 (C) に赤外レーザーを画像状に像様照射して、画像マスク (C') を形成することである。

#### 【0089】

(2) 赤外レーザーで感熱マスク層 (C) に像様照射して画像マスク (C') を形成する工程とは、赤外レーザーを画像データに基づきON/OFFさせて、感熱マスク層 (C) に対して走査照射する工程のことである。感熱マスク層 (C) は、赤外レーザーが照射されると赤外線吸収物質の作用で熱が発生し、その熱の作用で熱分解性化合物が分解して感熱マスク層 (C) が除去、すなわちレーザー融除される。レーザー融除された部分は、光学濃度が大きく低下し、紫外光に対して実質透明になる。画像データに基づき、感熱マスク層 (C) を選択的にレーザー融除する事によって、感光性樹脂層 (A) に対してネガティブな潜像を形成しうる画像マスク (C') が得られる。

#### 【0090】

赤外レーザー照射には、発振波長が750nm～3000nmの範囲にあるものが用いられる。このようなレーザーとしては、例えば、ルビーレーザー、アレ

キサンドライトレーザー、ペロブスカイトレーザー、Nd-YAGレーザーやエメラルドガラスレーザーなどの固体レーザー、InGaAsP、InGaAsやGaAsAlなどの半導体レーザー、ローダミン色素のような色素レーザーなどが挙げられる。またこれらの光源をファイバーにより増幅させるファバーレーザーも用いることができる。なかでも、半導体レーザーは近年の技術的進歩により、小型化し、経済的にも他のレーザー光源よりも有利であるので好ましい。また、Nd-YAGレーザーも高出力であり、歯科用や医療用に多く利用されており、経済的にも安価であるので好ましい。

#### 【0091】

(3) 画像マスク(C')側から紫外光を用いて露光し、感光性樹脂層(A)に画像マスク(C')に対して潜像を形成する工程とは、上記の方法でレーザー照射された感光性樹脂印刷版材に、紫外光を、好ましくは300~400nmの波長の紫外光をレーザーにより画像が形成された画像マスク(C')を通して全面に露光し、画像マスク(C')におけるレーザー融除部の下部の感光性樹脂層(A)を選択的に光硬化する工程である。

#### 【0092】

露光の際、感光性樹脂印刷版材のサイド面からも紫外光が入り込むので、紫外光が透過しないカバーでサイド面を覆うようにしておくのが良い。300~400nmの波長を露光できる光源として、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カーボンアーク灯、ケミカル灯などが使用できる。紫外光で露光された部分の感光性樹脂層(A)は、現像液により溶出分散できない物質に変化する。

#### 【0093】

(4) 水を主成分とする液により現像処理し、画像マスク(C')および紫外光未露光部の感光性樹脂層(A)を除去し、その後、現像液の乾燥を行う工程は、例えば、感光性樹脂層(A)を溶解分散可能な水を主成分とする現像液を持つブラシ式洗い出し機やスプレー式洗い出し機を用いて現像する工程と、版面に付着している現像液を乾燥除去する工程で達成される。この工程を経て、紫外光で露光された部分が残存し、レリーフ像を有する樹脂凸版印刷版が得られる。

## 【0094】

剥離補助層 (D) および／または保護層 (E) の一部が残存している場合は、(4) の現像工程で除去されることが好ましい。

## 【0095】

水を主成分とする現像液には、水道水、蒸留水、水のいずれかを主成分とし、炭素数 1～6 のアルコールを含有してもよい。ここで、主成分とは、70 重量% 以上であることを言う。また、これらの液に感光性樹脂層 (A)、粘着防止層 (B)、感熱マスク層 (C) や剥離補助層 (D) の成分が混入したものも使用できる。

## 【0096】

その後、必要に応じ、感光性樹脂印刷版材の後露光や粘着性除去処理等を行うこともできる。

## 【0097】

本発明の製造方法で製造された樹脂凸版印刷版は、印刷機に装着できる樹脂凸版印刷版として好ましく使用される。

## 【0098】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例で詳細に説明する。まず、使用した素材の製造方法を記載する。

## 【0099】

## &lt;水溶性ポリアミド樹脂 1 の合成&gt;

数平均分子量 600 のポリエチレングリコールの両末端にアクリロニトリルを付加し、これを水素還元して得た  $\alpha$ ,  $\omega$ -ジアミノポリオキシエチレンとアジピン酸との等モル塩 60 重量部、 $\epsilon$ -カプロラクタム 20 重量部およびヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩 20 重量部を溶融重合して、相対粘度 (ポリマー 1 g を抱水クロラル 100 ml に溶解し、25℃で測定した粘度) 2.50 の水溶性ポリアミド樹脂 1 を得た。

## 【0100】

## &lt;感光性樹脂層 (A) 用の塗工液組成物 1 の調整&gt;

攪拌用ヘラおよび冷却管を取り付けた3つ口フラスコ中に (a) 水溶性ポリアミド樹脂 50 重量部、(b) 水 34 重量部および (c) エタノール 22 重量部を入れ、攪拌しながら 90℃で2時間加熱し、水溶性ポリアミド樹脂を溶解させた。70℃に冷却した後、(d) グリシジメメタクリレート (“ブレンマー” G、日本油脂 (株) 製) 1.5 重量部を添加し、30分間攪拌した。さらに、(e) グリセリンジメタクリレート (“ブレンマー” GMR、日本油脂 (株) 製) 8 重量部、(f) 2-アクロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸 (HO A-MPE、共栄社化学 (株) 製) 24 重量部、(g) ポリエチレングリコール (PEG#400、ライオン (株) 製) 5 重量部、(h) N, N, N', N' -テトラ (2-ヒドロキシ-3-メタアクロイルオキシプロピル) -m-キシレンジアミン 5 重量部、(i) テトラメチロールメタントリアクリレート (“NK エステル” A-TMM-3、新中村化学 (株) 製) 4 重量部、(j) ベンジルジメチルケタール (“イルガキュア” 651、チバ・ガイギー (株) 製) 1.3 重量部および (k) ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.01 重量部を添加し 30分間攪拌し、感光性樹脂層 (A) 用の塗工液組成物 1 を得た。

#### 【0101】

##### <粘着防止層 (B) 用の塗工液組成物 2 の調整>

上記で合成した水溶性ポリアミド樹脂 1 を、水/エタノール=50/50 (重量比) の混合溶媒中に固形分濃度 15 重量%となるように 80℃で溶解させ、粘着防止層 (B) 用の塗工液組成物 2 を得た。

#### 【0102】

##### <感熱マスク層 (C) 用の塗工液組成物 3 の調整>

(a) カーボンブラック (“MA100”、三菱化学 (株) 製) 25 重量部、  
(b) ニトロセルロース (硝化綿 SL-1、旭化成工業 (株) 製) 26 重量部、  
(c) アセチルクエン酸トリブチル (可塑剤 ATBC、(株) ジェイ・プラス製) 6 重量部および (d) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (“PMアセテート”、大阪印刷インキ製造 (株) 製) 30 重量部をあらかじめ混合させたものを、3本ロールミルを用いて混練分散させ、カーボンブラック分散液を調整した。該分散液に (e) エポキシ樹脂 (“アラルダイト” 6071、旭

チバ(株)製) 17重量部、(f)メラミン樹脂(“ユーバン” 2061、三井化学(株)製) 24重量部、(g)リン酸モノマー(“ライトエステル” P-1 M、共栄社化学(株)製) 1重量部および(h)メチルイソブチルケトン 600重量部を添加し、30分間攪拌した。その後、固形分濃度が16重量%になるように(d)“PMアセテート”を添加し、感熱マスク層(C)用の塗工液組成物3を得た。

### 【0103】

＜剥離補助層(D1)用の塗工液組成物4の調整＞

鹸化度91%~94%のポリビニルアルコール(“ゴーセノール” AL-06、日本合成化学(株)製) 100重量部を、水/エタノール=40/60(重量比)の混合溶媒に固形分濃度10重量%となるように80℃で溶解させ、剥離補助層(D1)用の塗工液組成物4を得た。

### 【0104】

＜剥離補助層(D2)用の塗工液組成物5の調整＞

鹸化度91%~94%のポリビニルアルコール(“ゴーセノール” AL-06、日本合成化学(株)製) 100重量部および赤外線吸収剤(“PROJET” 825、AVECIA(株)製) 2重量部を、水/エタノール=40/60(重量比)の混合溶媒に固形分濃度10重量%となるように80℃で溶解させ、剥離補助層(D2)用の塗工液組成物5を得た。

### 【0105】

＜感光性樹脂シート1の製造＞

250 $\mu$ mのポリエステルフィルム“ルミラー” S10(東レ(株)製)に予めポリエステル系接着剤を塗布した基板上に、塗工液組成物1を流延させ、60℃で2時間乾燥し、基板を含めて厚さ950 $\mu$ mの感光性樹脂シート1を得た。感光性樹脂シート1の膜厚は基板上に所定厚みのスペーサーを設置し、スペーサーをはみ出している部分の塗工液組成物1を、水平な金尺などで掻き出すことによって行った。

### 【0106】

＜感熱マスク要素1の製造＞

厚さ100 $\mu$ mのポリエステルフィルム“ルミラー”S10（東レ（株）製）をE層として使用し、該フィルム上に、塗工液組成物4をバーコーターを用いて乾燥膜厚が0.5 $\mu$ mになるように塗布、120℃で30秒間乾燥し、剥離補助層（D1）／保護層（E）の積層体を得た。

#### 【0107】

このようにして得られた積層体の剥離補助層（D）側に、塗工液組成物3をバーコーターを用いて乾燥膜厚が2 $\mu$ mになるように塗布、140℃で20秒間乾燥し、感熱マスク層（C）／剥離補助層（D1）／保護層（E）の積層体である感熱マスク要素1を得た。この感熱マスク要素1の光学濃度（オルソマチックフィルター、透過モード）は3.3であった。

#### 【0108】

##### <感熱マスク要素2の製造>

厚さ100 $\mu$ mのポリエステルフィルム“ルミラー”S10（東レ（株）製）上に、塗工液組成物5をバーコーターを用いて乾燥膜厚が0.5 $\mu$ mになるように塗布、120℃で30秒間乾燥し、剥離補助層（D2）／保護層（E）の積層体を得た。

#### 【0109】

このようにして得られた積層体の剥離補助層（D）側に、塗工液組成物3をバーコーターを用いて乾燥膜厚が2 $\mu$ mになるように塗布、140℃で20秒間乾燥し、感熱マスク層（C）／剥離補助層（D2）／保護層（E）の積層体である感熱マスク要素2を得た。この感熱マスク要素2の光学濃度（オルソマチックフィルター、透過モード）は3.5であった。

#### 【0110】

##### <感熱マスク要素3の製造>

厚さ100 $\mu$ mのポリエステルフィルム“ルミラー”S10（東レ（株）製）上に、塗工液組成物5をバーコーターを用いて乾燥膜厚が1 $\mu$ mになるように塗布、120℃で30秒間乾燥し、剥離補助層（D2）／保護層（E）の積層体を得た。

#### 【0111】

このようにして得られた積層体の剥離補助層 (D) 側に、塗工液組成物 3 をバーコーターを用いて乾燥膜厚が  $2\mu\text{m}$  になるように塗布、 $140^{\circ}\text{C}$  で 20 秒間乾燥し、感熱マスク層 (C) / 剥離補助層 (D2) / 保護層 (E) の積層体を得た。

#### 【0112】

さらに感熱マスク層上に、塗工液組成物 2 をバーコーターを用いて乾燥膜厚が  $1\mu\text{m}$  になるように塗布、 $120^{\circ}\text{C}$  で 30 秒間乾燥し、粘着防止層 (B) / 感熱マスク層 (C) / 剥離補助層 (D2) / 保護層 (E) の積層体である感熱マスク要素 3 を得た。この感熱マスク要素 3 の光学濃度 (オルソマチックフィルター、透過モード) は 3.5 であった。

#### 【0113】

##### 実施例 1

上記した感光性樹脂シート 1 の感光性樹脂層 (A) 上に、水 / エタノール = 70 / 30 重量% の混合溶媒をバーコーター # 20 を用いて塗布して感光性樹脂層 (A) を膨潤させ、感熱マスク要素 1 の感熱マスク層 (C) が感光性樹脂層 (A) に接するようにローラー圧着して、基板 / 感光性樹脂層 (A) / 感熱マスク層 (C) / 剥離補助層 (D1) / 保護層 (E) の順に積層された感光性樹脂印刷版原版 1 を得た。

#### 【0114】

感光性樹脂印刷版原版 1 から保護膜 (E) を剥離した後、赤外線に発光領域を有するファイバーレーザーを備えた外面ドラム型プレートセッター “CDI SPARK” (バルコ・グラフィックス (株) 製) に、基板側がドラムに接するように装着し、解像度 156 線のテストパターン (ベタ部、1% ~ 99% 網点、1 ~ 8 ポイントの細線、1 ~ 8 ポイントの白抜き部分を有する) を描画し、感熱マスク層 (C) を画像マスク (C') に形成した。レーザー出力 6 W、ドラム回転数 300 rpm の条件で、ベタ部の感熱マスク層 (C) が実質上レーザー融除され、下層の感光性樹脂層 (A) 表面へのレーザー掘削や描画パターンの歪みなどのレーザー出力過多による弊害は発生しなかった。また、感熱マスク層 (C) は架橋されているため外傷に強く、プレートセッターへの装着などの取り扱いが容易

であった。

#### 【0115】

続いて、画像マスク (C') 側から、紫外領域に光源を有する超高圧水銀灯 (オーク (株) 製) で全面露光した (露光量:  $900 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ )。次いで、ブラシ式現像機 FTW430II (東レ (株) 製) により  $25^\circ\text{C}$  の水道水により 1.5 分間現像を行ったところ、剥離補助層 (D1)、画像マスク (C') および画像マスクに遮断され紫外線に露光されていない部分の感光性樹脂層 (A) が選択的に現像され、画像マスク (C') に対してネガティブなレリーフを忠実に再現していた。感熱マスク層 (C) 自体は架橋されており疎水性であるため現像不可能であるが、層 (C) の膜厚を  $2 \mu\text{m}$  と薄くすることにより水現像可能な下層 (A) に現像水が入り込みやすくなり、結果として層 (C) は水現像可能となった。

#### 【0116】

得られたレリーフには黒色の画像マスク (C') が混入しておらず、感光性樹脂層 (A) のみで形成されており、シャープな形状を示していた。これは感熱マスク層 (C) が架橋されて疎水性の性質を有しているため、親水性の感光性樹脂層 (A) と混合することが無く、各層が独立して存在していたためである。

#### 【0117】

##### 実施例 2

実施例 1 において、感熱マスク要素 2 を用いた以外は、実施例 1 とすべて同様にして、基板 / 感光性樹脂層 (A) / 感熱マスク層 (C) / 剥離補助層 (D2) / 保護層 (E) の順に積層された感光性樹脂印刷版原版 2 を得た。実施例 1 と同様に描画を行ったが、出力  $6 \text{ W}$ 、ドラム回転数  $500 \text{ rpm}$  で、ベタ部の感熱マスク層 (C) が実質上レーザー融除され、下層の感光性樹脂層 (A) 表面へのレーザー掘削や描画パターンの歪みなどのレーザー出力過多による弊害は発生しなかった。感熱マスク層 (C) の上層の剥離補助層 (D2) に赤外線吸収剤が添加されているため、剥離補助層 (D2) がレーザー融除されやすくなっており、実施例 1 より高いドラム回転数 (つまり 1 スポット当たりのレーザー出力が低い) での描画が可能となった。また、実施例 1 と同様に超高圧水銀灯による露光およ



びブラシ式現像機による現像を行ったところ、シャープな形状のレリーフが得られた。

### 【0118】

#### 実施例 3

上記感光性樹脂シート 1 の感光性樹脂層 (A) 上に、水/エタノール=70/30 重量%の混合溶媒をバーコーター #20 を用いて塗布して感光性樹脂層 (A) を膨潤させ、感熱マスク要素 3 の粘着防止層 (B) が感光性樹脂 (A) に接するようにローラー圧着して、基板/感光性樹脂層 (A) /粘着防止層 (B) /感熱マスク層 (C) /剥離補助層 (D2) /保護層 (E) の順に積層された感光性樹脂印刷版原版 3 を得た。実施例 2 と同様、出力 6 W、ドラム回転数 500 rpm での描画可能であった。

### 【0119】

実施例 1 と同様超高压水銀灯による露光およびブラシ式現像機による現像を行った。粘着防止層 (B) は感光性樹脂層 (A) に用いている水溶性ポリアミド樹脂で構成されているため、感光性樹脂層 (A) と一体化していた。また、親水性の粘着防止層 (B) と疎水性の感熱マスク層 (C) は互いに混入することがなく、レリーフはシャープな形状を有していた。

### 【0120】

次に、比較例に用いた各層用の塗工液組成物を示す。

### 【0121】

#### <粘着防止層 (B2) 用の塗工液組成物 6>

(a) 部分鹸化ポリビニルアルコール (“Mowiol” 4-80、Hoechst 社製) 2 重量部を (b) 水 40 重量部に溶解し、粘着防止層 (B2) 用の塗工液組成物 6 を得た。

### 【0122】

#### <感熱マスク層 (C2) 用の塗工液組成物 7 の調整>

(a) カーボンブラック (“Printex” U、Degussa 社製) 2 重量部、(b) 部分鹸化ポリビニルアルコール (KP205、クラレ (株) 製) 8 重量部、(c) n-プロパノール 20 重量部および (d) 水 80 重量部を混

合し、分散機“Ultra Turrax”中で2時間処理して、感熱マスク層(C2)用の塗工液組成物7を得た。

### 【0123】

#### <感熱マスク要素4の製造>

厚さ100 $\mu$ mのポリエステルフィルム“ルミラー”S10(東レ(株)製)をE層として用い、該フィルム上に、塗工液組成物7をバーコーターを用いて乾燥膜厚が6 $\mu$ mになるように塗布、120℃で30秒間乾燥し、感熱マスク層(C2)/保護層(E)の積層体を得た。

### 【0124】

このようにして得られた積層体の剥離補助層(C2)側に、塗工液組成物6をバーコーターを用いて乾燥膜厚が5 $\mu$ mになるように塗布、120℃で20秒間乾燥し、粘着防止層(B2)/感熱マスク層(C2)/保護層(E)の積層体である感熱マスク要素4を得た。この感熱マスク要素4の光学濃度(オルソマチックフィルター、透過モード)は3.4であった。

### 【0125】

#### 比較例1

上記した感光性樹脂シート1の感光性樹脂層(A)上に、水/エタノール=70/30重量%の混合溶媒をバーコーター#20を用いて塗布して感光性樹脂層(A)を膨潤させ、感熱マスク要素4の粘着防止層(B2)が感光性樹脂(A)に接するようにローラー圧着して、基板/感光性樹脂層(A)/粘着防止層(B2)/感熱マスク層(C2)/保護層(E)の順に積層された感光性樹脂印刷版原版4を得た。実施例1と同様に、プレートセッターによる描画、超高圧水銀灯による露光およびブラシ式現像機による現像を行った。感熱マスク層(C2)はカーボンブラックを、水溶性樹脂である部分鹸化ポリビニルアルコールに分散させただけであるために、膜強度が弱く、版の取り扱い時に傷が入りやすかった。感熱マスク層(C2)に傷が入ると、その部分で紫外光を遮断する機能がなくなり、紫外光での硬化を防止したい部分が硬化されてしまう。これにより、不必要なレリーフが形成されることになり、印刷版としては好ましくなかった。また、感熱マスク層(C2)は水現像を発現するため、水溶性樹脂をバインダーとして

用いており、経時により、同じく親水性を有する粘着防止層（B2）や感光性樹脂層（A）中に感熱マスク層（C2）の成分が混入している様子が見られた。感光性樹脂層（A）に感熱マスク層（C）の成分が混入していたため、混入部分で光硬化不良が起こりやすくなり、満足のいくレリーフが得られなかった。

【0126】

【発明の効果】

本発明により、原画フィルムを必要としないで、凸状のレリーフ像を形成することが可能な感光性樹脂印刷版原版を容易に提供することができる。また、本発明により、CTP方式に適した感光性樹脂印刷版原版および樹脂凸版印刷版を提供でき、その有用性は多大である。

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 原画フィルムを必要としないで、凸状のレリーフ像を形成することが可能な感光性樹脂印刷版原版を提供すること。

**【解決手段】** 支持体上に、水に溶解または分散可能な樹脂および紫外光により硬化可能なモノマーを含有する感光性樹脂層（A）、および赤外線吸収物質を含有する疎水性の感熱マスク層（C）がこの順に積層された感光性樹脂印刷版原版。

**【選択図】** なし

特願 2002-309435

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名

東レ株式会社

2. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名

東レ株式会社